

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 10/00, 2/44, C08K 3/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/22010 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07187 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1999 (28.09.99)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 46 314.6 8. Oktober 1998 (08.10.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MÜLHAUPT, Rolf [DE/DE]; Ferdinand-Kopf-Strasse 9, D-79117 Freiburg (DE). HEINEMANN, Johannes [DE/DE]; Oberlinden 22, D-79098 Freiburg (DE). REICHERT, Peter [DE/DE]; Dietenbachstrasse 1, D-79114 Freiburg (DE). GEPRÄGS, Michael [DE/DE]; Bubensteig 6, D-67245 Lemsheim (DE). QUEISER, Joachim [DE/DE]; Mollstrasse 13, D-68165 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES

(54) Bezeichnung: POLYOLEFINNANOCOMPOSITE

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polyolefin nanocomposites. According to said method, C₂- to C₂₀-alk-1-enes and/or vinylaromatic compounds are polymerised in the presence of a dispersion of one or more layered silicates, using a transition metal catalyst.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinnanocomposite, bei dem man C₂- bis C₂₀-ALK-1-ene und/oder vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart einer Dispersion eines oder mehrerer Schichtsilikate übergangsmetallkatalysiert polymerisiert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polyolefinnanocomposite

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinnanocomposite. Des weiteren betrifft die Erfindung die gemäß diesem Verfahren erhältlichen Polyolefinnanocomposite und deren Verwendung für die Herstellung von Folien, Formkörpern 10 und Fasern.

10

Thermoplastische Nanocomposite auf der Basis von Polyamiden, Polyestern oder Polystyrolen sind bekannt. Diese thermoplastischen Materialien zeichnen sich u.a. durch gute Steifigkeit bei gleichzeitiger gutem Zähigkeitsverhalten aus.

Zur Verbesserung der physikochemischen Eigenschaften von Polymeren wurde bereits frühzeitig auf Tonmineralien als Verstärkungsmittel zurückgegriffen (vgl. H.K.G. Theng in "Formation and 20 Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, Amsterdam, 1979). Dabei wurde das Tonmineral zwecks Kompatibilisierung mit der Polymermatrix in Gegenwart von Vinylmonomeren radikalisch polymerisiert. Allerdings findet bei dieser Art der Imprägnierung keine wirksame Penetration der Schichtenstruktur des Tonminerals 25 mit dem Polymermaterial statt, weshalb die Anbindung zwischen Polymer und anorganischem Füllmaterial unbefriedigend ist. Zufriedenstellende Resultate wurden nur bei der Polykondensation von Caprolacton in Gegenwart von Tonmineral/Aminolaurylsäure- oder Tonmineral/Aminocapronsäureintercalaten erzielt (vgl. Fukushima 30 et al., Clay Miner. 1988, 23, Seite 27).

Gemäß US 529 006 kann Ethen in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, der auf die Oberfläche eines anorganischen Füllmaterials aufgetragen wurde, polymerisiert werden. Das Füllmaterial 35 übernimmt dabei gleichzeitig die Funktion eines Trägers. Man erhält ein Polymermaterial mit homogen verteilten Füllpartikeln. Wird als Füllmaterial ein Tonmineral verwendet, ist dieses zunächst unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen zu dehydratisieren. Katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexverbindungen sind in der Regel jedoch nicht ausreichend stabil gegenüber einer Aufbringung bzw. Ausbindung an die in der US 529 006 offensichtlichen Füllmaterialen.

Durch Zumischung von speziell vorbehandeltem Montmorillonit gelang es Yano et al., J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 1993, 31, Seiten 2493 - 2498, Polyimide mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und guten Gasbarriereeigenschaften herzu-

stellen. In einem vielstufigen Prozeß wird zunächst ein Interkalat aus Montmorillonit und dem Ammoniumsalz von Dodecylamin gebildet. Das derart delaminierte Schichtsilikat kann anschließend in Form einer Dispersion mit einer Polyimidlösung zu einem sogenannten Polyimid-Mineral-Hybrid verarbeitet werden. Auf diese Weise lassen sich Polyimidfilme mit Nanocompositestruktur erzeugen.

Usuki et al., J. Appl. Polym. Sci., 1997, Vol. 63, Seiten 137 - 10 139, fanden heraus, daß sich auf die vorhergehend geschilderte Art und Weise Montmorillonit nicht in Polypropylen einarbeiten läßt. So neigen Intercalate aus Distearyldimethylammoniumionen und Montmorillonit zu Aggregation in der relativ unpolaren Polymermatrix des Polypropylens. Erst durch Zugabe von Olefinoligomeren mit telechelen Hydroxygruppen gelingt es, die behandelten Schichtsilikate im Nanomaßstab im Polymer zu dispergieren. Allerdings lassen sich auch auf diese Weise Schichtsilikataggregate nicht vollständig vermeiden.

20 In einem weiterentwickelten Verfahren zur Herstellung von Polypropylen-Mineral-Hybridien setzten Kawasumi et al., Macromol., 1997, 30, Seiten 6333 - 6338, abweichend von der zuvor geschilderten Vermittlerkomponente ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Propylenoligomer ein. Eine pulverförmige Trockenmischung 25 aus mit Stearylammoniumionen intercaliertem Montmorillonit, Polypropylen und Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Polypropylen liefert in der Schmelze eine Polymermischung mit Nanocompositestruktur. Ohne die Zugabe von Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Propylenoligomer lassen sich im vorliegenden Fall Nanocomposite jedoch 30 nicht verwirklichen.

Aus einer Lösung von mit Dodecylammoniumionen delaminiertem Montmorillonit und HD-Polyethylen in einem Gemisch aus Benzonitril und Xylol konnten Jeon et al., Polym. Bull., 1998, Seiten 107 - 35 113, Polyethylennanocomposite durch Zugabe von Tetrahydrofuran ausfällen. Die Autoren deuten jedoch bereits an, daß die Dispergierbarkeit der Schichtsilikate in der Polymermatrix noch verbessert werden könnte. Sie schlagen vor, Polyethylenketten auf die Silikatschichten zu pflanzen.

40 Da Polyolefine als unpolare Polymere naturgemäß keine Affinität zu organischen wie anorganischen Verbindungen mit polaren Gruppen aufweisen, müssen regelmäßig besondere Anstrengungen unternommen werden, um zum Beispiel eine homogene Vermengung von Polyolefinen 45 und Schichtsilikaten zu erzielen. Polyolefinnanocomposite sind demgemäß nur auf recht aufwendige Weise darstellbar. Obwohl Schichtsilikate vielfältig zur Verbesserung und Abrundung des

Eigenschaftsprofils von Polymeren eingesetzt werden, fehlt es bislang an Verfahren, Nanocomposite auf Polyolefinbasis, insbesondere im großtechnischen Maßstab, zugänglich zu machen.

5 Zudem ist man, insbesondere bei der großtechnischen Herstellung von Polyolefinen, bestrebt, das sogenannte Reaktorfouling zu unterbinden oder möglichst gering zu halten. Häufig kann dieses jedoch nicht sichergestellt werden.

10 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches, vielseitiges und kostengünstiges Verfahren für die Herstellung von Nanocomposite auf der Basis von Polyolefinen verfügbar zu machen, das nicht auf den Einsatz einer Vielzahl an spezifisch modifizierten Additivkomponenten angewiesen ist und 15 das die Voraussetzungen für großtechnische Anwendungen erfüllt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinnanocomposite gefunden, bei dem man C₂- bis C₂₀-Alk-1-ene und/oder vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart einer Dispersion eines 20 oder mehrerer Schichtsilikate übergangsmetallkatalysiert polymerisiert.

Des weiteren wurden die gemäß diesem Verfahren erhältlichen Polyolefinnanocomposite sowie deren Verwendung für die Herstellung 25 von Folien, Formkörpern und Fasern gefunden.

Unter geeignete Schichtsilikate, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen können, fallen natürliche wie auch synthetische Schichtsilikate in unbehandelter und behandelter 30 Form. Als behandelte Schichtsilikate kommen solche, die mit Säuren, und solche, die mit geeigneten organischen Hydrophobierungsmitteln behandelt wurden, in Betracht. Bevorzugt werden mit Oniumionen bzw. Oniumsalzen behandelte Schichtsilikate, d.h. delaminierte bzw. intercalierte Schichtsilikate eingesetzt.

35 Unter Schichtsilikaten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind im allgemeinen solche Silikate zu verstehen, in denen die SiO₄-Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind (Die empirische Formel für das Anion lautet (Si₂O₅²⁻)_n). Die 40 einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei zumeist in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten als Kationen Natrium, Kalium, Magnesium, Aluminium oder/und Calcium vorliegen.

45 Geeignet als Schichtsilikate sind zum Beispiel die natürlichen Natriumsilikate Natronsilit, Makatit, Magadiit, Kenyait, Kanemit, Revolit und Grumantit. Besonders geeignet sind Bleicherden aus

tonartigen Schichtsilikaten wie Talk, Glimmer, Kaolinit und Bentonit. Insbesondere werden auch wasserhaltige Aluminium- und/oder Magnesiumsilikat-Bleicherden wie Montmorillonit eingesetzt. Des weiteren seien Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskит, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellite, Nontronit, Stevensit, Vermiculit, Fluorvermiculit und Halloysit genannt. Unter den synthetischen Schichtsilikaten sind die Fluor enthaltenden synthetischen Mica-Typen hervorzuheben. Eine Beschreibung geeigneter Schichtsilikate findet sich z.B. bei 10 G. Lagaly, Progr. Colloid & Polym. Sci. 1994, 95, Seiten 61 - 72.

Als unbehandelte Schichtsilikate können zum Beispiel Schichtsilikate des Bentonittyps wie Optigel® der Firma Südchemie, München, verwendet werden. Auch die Verwendung von synthetischen 15 Schichtsilikaten z.B. SOMASIF® ME100 der Firma CO-OP Ltd., Japan, ist möglich.

Unter behandelten Schichtsilikaten im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen u.a. solche Silikate verstanden werden, die mit 20 einer Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, vorbehandelt wurden. Hierunter fällt zum Beispiel die kommerziell erhältliche Bleicherde "Catalyst K 10" der Firma Süd-Chemie, München, bei der es sich um eine durch Behandlung mit Salzsäure modifizierte mineralische Verbindung auf der Grundlage 25 von Calcium-Montmorillonit handelt. In diesem Zusammenhang sind ebenfalls die unter die Marke TONSIL® (Süd-Chemie) fallenden, durch Säurebehandlung aus natürlichen Bentoniten gewonnenen Schichtsilikate zu nennen.

30 Des weiteren sollen unter behandelte Schichtsilikate insbesondere delaminierte Schichtsilikate verstanden werden. Unter delamierte bzw. intercalierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung fallen Silikate, bei welchen die Schichtabstände vor der Herstellung der Polyolefinnanocomposite durch Umsetzung 35 mit organischen Hydrophobierungsmitteln aufgeweitet wurden. Derartige Schichtsilikate verfügen zusätzlich über eine verringerte Polarität.

Geeignet als Hydrophobierungsmittel sind z.B. Oniumionen und 40 Oniumsalze.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch diese organischen Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei über die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden 45 können.

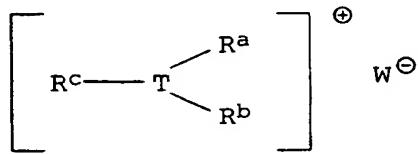
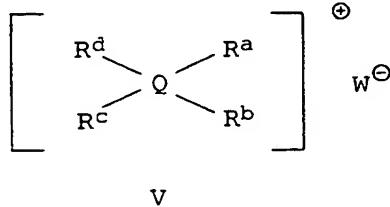
Der Austausch der Metallionen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen. Die Menge der austauschbaren Metallionen wird üblicherweise in Milliäquivalenten (meq) pro 100 g Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauschkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 80 bis 130 meq/100 g.

Geeignete organische Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxo-
10 nium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel V und/oder VI genannt:

15



20

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25

R^a , R^b , R^c , R^d unabhängig voneinander Wasserstoff, einen gerad-kettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen,

30

Q Phosphor oder Stickstoff,

T Sauerstoff oder Schwefel,

35

W ein Anion.

Unter Hydrophobierungsmittel fallen auch solche Verbindungen V oder VI, die als Rest R^a bis R^d eine Alkyl- oder Alkylenkette mit einer endständigen Doppelbindung aufweisen, also beispielsweise 40 ein ω -Decenyl-, ω -Undecenyl-, ω -Dodecenyl-, Stearyl- oder ω -Octadecenylrest. Über ein delaminiertes Schichtsilikat, das die genannten Substituenten aufweist, können gegebenenfalls Poly-olefinketten direkt an die Schichtsilikatstruktur anpolymerisiert werden.

45

Geeignete Anionen (W) leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei als Anionen Halogenide wie Chlorid, Bromid, Fluorid oder Iodid sowie Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat und insbesondere 5 Acetat bevorzugt sind.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Dicosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltrisobutylphosphonium, Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Dimethyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyl-diethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethylphosphonium, Docosyldiethylchlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargylphosphonium, Triisobutylperfluorodecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethylphosphonium, Triacontyltris-cyanethylphosphonium und Bis-trioctylethylendiphosphonium genannt.

Besonders geeignet sind Alkylammoniumionen, also z.B. Butylammonium-, Hexylammonium-, Octylammonium-, Hexadecylammonium-, Octadecylammonium-, Laurylammonium-, Myristylammonium, Palmitylammonium-, Stearylammonium-, Pyridinium-, Octadecylammonium-, Monomethyloctadecylammonium-, Dodecylammonium, Dodecenylammonium- und Dimethyloctadecylammoniumionen.

Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind u.a. in der WO 93/4118, WO 93/4117, EP-A 398 551 und DE-A 36 32 865 beschrieben.

30 Besonders bevorzugt wird auf Dimethylstearylbenzylammoniumchlorid oder Dimethyldistearylammoniumchlorid als Hydrophobierungsmittel zurückgegriffen.

Als kommerziell erhältliches, besonders geeignetes behandeltes Schichtsilikat sei das Produkt Tixogel® (Süd-Chemie) genannt. Hierunter sind z.B. mit Dimethylstearylbenzylammoniumchlorid gequollene Schichtsilikate aus der Klasse der Bentonite zu verstehen.

40 Für die Delaminierung werden die unbehandelten Schichtsilikate in der Regel in einer Suspension mit dem Hydrophobierungsmittel umgesetzt. Bevorzugtes Suspendiermittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Es kann vorteilhaft sein, dem wässrigen 45 Medium einen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Heptan, zuzugeben,

da die hydrophobierten Schichtsilikate mit diesen Kohlenwasserstoffen gewöhnlich verträglicher sind als mit Wasser.

Weitere geeignete Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und 5 Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise hydrophober wird und aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausches entstehende 10 Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend un- 15 abhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur (etwa 20°C) und 95°C.

20 Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate einen Schichtabstand von 5 bis 100 Å, vorzugsweise von 5 bis 50 Å und insbesondere von 8 bis 40 Å auf. Der Schichtabstand bedeutet üblicherweise den Abstand von der Schichtunterkante der oberen Schicht zur Schichtoberkante der unteren Schicht. Die Länge der 25 Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2000 Å, vorzugsweise bis zu 1500 Å.

Die vorhergehend beschriebenen unbehandelten und behandelten Schichtsilikate werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren 30 üblicherweise in Form einer Dispersion eingesetzt. Als Dispergiermittel kommen inerte unpolare aliphatische und aromatische Flüssigkeiten in Frage. Geeignet sind zum Beispiel aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Heptan oder i-Octan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, 35 halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan oder Mischungen der genannten Verbindungen. Die Dispersionen können durch intensives Vermischen von Schichtsilikat und Dispergiermittel erhalten werden. Hierfür reichen im allgemeinen bereits Rührergeschwindigkeiten im Bereich von 500 bis 5000 U/min aus. Vorteilhafterweise geschieht dieses mit Rührgeschwindigkeiten im Bereich von 5000 bis 13000 U/min, besonders bevorzugt bei 40 10000 U/min, über einen Zeitraum von 1 min bis 3 h, bevorzugt über einen Zeitraum von 10 min bis 1 h. Besonders bevorzugt wird unter Scherbedingungen dispergiert. Die gewünschten Dispergierbedingungen lassen sich zum Beispiel mit dem Gerät Ultra-Turrax T25 der Firma Jahnke und Kunkel einstellen. Die Schichtsilikatdispersionen lassen sich zum Beispiel direkt im Polymerisationsgefäß 45

erzeugen. Sie können aber auch separat hergestellt werden und dann entweder im Reaktionsgefäß vorgelegt oder zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Zugabe der Katalysatorverbindungen zugegeben werden. Die Schichtsilikate liegen in den Dispersionen

5 üblicherweise in Konzentrationen im Bereich von 1 bis 40 g/l, bevorzugt im Bereich von 3 bis 35 und besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 30 g/l vor. Die erhaltenen Dispersionen sind stabil und klar. Die Partikelgrößen der Schichtsilikate liegen in den erhaltenen Dispersionen, vorzugsweise unterhalb von 100 μm ,

10 bevorzugt ein Bereich von 10 μm bis 100 nm. Auch bei längeren Standzeiten fällt aus den Dispersionen kein Schichtsilikat aus.

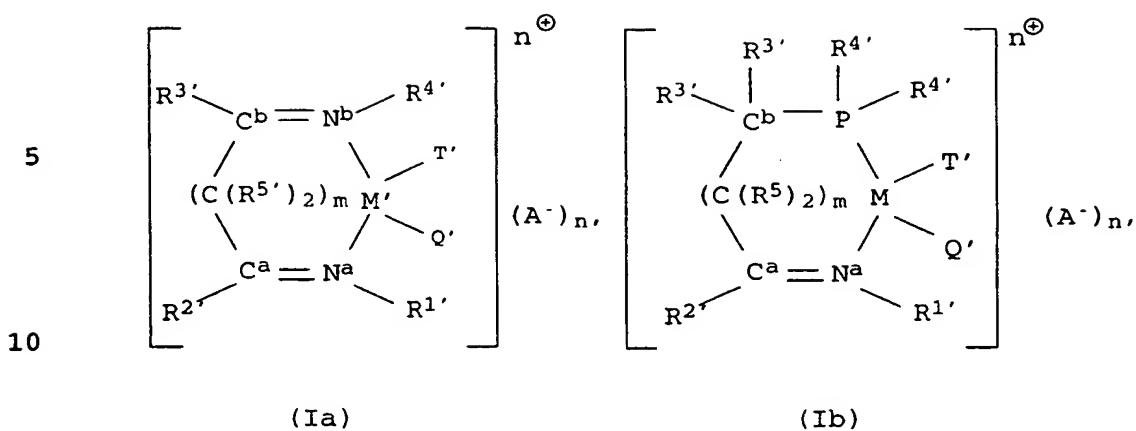
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedenste C_2 - bis C_{20} -Alk-1-ene, insbesondere C_2 - bis C_{12} -Alk-1-ene zu Polyolefinen (co)polymerisieren. Neben Ethen oder Propen kommen Alk-1-ene wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen sowie auch 1-Decen oder 1-Dodecen in Frage. Selbstverständlich fallen unter Alk-1-ene auch aromatische Monomere mit einer vinylischen Doppelbindung, d.h. vinylaromatische Verbindungen wie

20 Styrol oder α -Methylstyrol. Es können auch beliebige Mischungen an C_2 - bis C_{20} -Alk-1-enen bzw. Mischungen von Alk-1-enen mit vinylaromatischen Verbindungen, z.B. Styrol mit Ethen oder höheren Alk-1-enen wie But-1-en oder Oct-1-en, eingesetzt werden. Bevorzugt wird auf Ethen oder Propen oder deren Mischung zurückgegriffen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyolefinanocomposite gestattet sowohl den Zugang zu Homopolymeren wie Polyethylen oder Homopropylen wie auch zu Copolymeren, beispielsweise Poly(ethen-co-but-1-en).

30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Alk-1-ene bzw. die vinylaromatischen Verbindungen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen in Gegenwart der beschriebenen Dispersionen nach einem koordinativen Mechanismus polymerisiert. Grundsätzlich kommen hierfür alle Übergangsmetallverbindungen in Frage, die Alk-1-ene

35 zu Polyolefinen polymerisieren (s.a. W. Kaminsky u. M. Arndt, Advances in Polymer Science, 1997, 127, S. 143-187, sowie H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, Angew. Chem., 1995, 107, S. 1255 ff.).

40 In einer bevorzugten Ausführungsform werden C_2 - bis C_{20} -Alk-1-ene und/oder vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart einer Dispersion eines oder mehrerer Schichtsilikate in einem unpolaren aliphatischen oder aromatischen Dispergiermittel und einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung ha-
15 ben:

20 R^{1'} bis R^{4'} Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, partiell oder per-
halogeniertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-
alkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, mit funktionellen Gruppen
auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA,
VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente
partiell oder persubstituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl,
C₄- bis C₁₃-Heteroaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-
Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest
oder Si(R^{6'})₃, wobei R^{1'} und R^{4'} nicht Wasserstoff
sind, oder

25 R^{1'} und R^{2'} gemeinsam mit C^a und N^a oder R^{3'} und R^{4'} gemeinsam
mit C^b und N^b einen fünf-, sechs- oder sieben-
gliedrigen aromatischen oder aliphatischen, sub-
stituierten oder unsubstituierten Heterocyclus ,
oder

30 R^{2'} und R^{3'} gemeinsam mit C^a und C^b einen fünf-, sechs- oder
siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, sub-
stituierten oder unsubstituierten Carbo- oder
Heterocyclus bilden,

35 R^{5'} Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-
alkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-
Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest
oder Si(R^{6'})₃,

40 R^{6'} C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis
C₁₄-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl-
und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest,

m 0 oder 1,

M' ein Element der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

5 Q' Acetonitril, Benzonitril, einen linearen Alkyl-ester, einen linearen oder cyclischen aliphatischen Ether, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Halogenide,

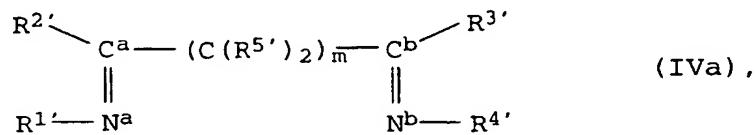
20 A' ein nicht- oder schlechtkoordinierendes Anion und

n 0, 1, 2 oder 3

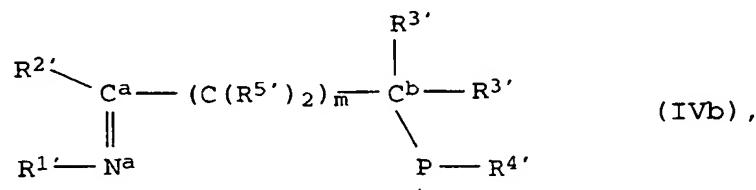
polymerisiert.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Übergangsmetallverbindungen (Ia) bzw. (Ib) verwendet, die mit bidentaten Chelatliganden der allgemeinen Formel (IVa) oder (IVb)

30



35



40



komplexiert sind, in denen

45 R¹ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl; wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Pro-

R^{5'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, insbesondere 5 Methyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, bevorzugt C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclhexyl, 1-Methylcyclohexyl oder 4-t-Butylcyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, bevorzugt 10 C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, oder Si(R^{6'})₃, besonders bevorzugt für 15 Wasserstoff oder Methyl stehen,

R^{6'} unabhängig voneinander geradkettig oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, insbesondere 20 Methyl oder t-Butyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, bevorzugt C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl, bevorzugt 25 C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, insbesondere Benzyl darstellt und 30

m 0 oder 1, insbesondere 0 bedeuten.

Wie beschrieben, können in den Ligandverbindungen (IVa) und (IVb) auch die vicinalen Reste R^{1'} und R^{2'} gemeinsam mit N^a und C^a bzw. 35 die vicinalen Reste R^{3'} und R^{4'} gemeinsam mit N^b und C^b bzw. mit P und C^b einen substituierten oder unsubstituierten fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aromatischen oder aliphatischen Heterocylus bilden. In Frage kommt u.a. ein fünf- oder sechsgliedriges aliphatisches Ringsystem, zum Beispiel basierend auf Pyrrolidyl, 40 Piperidyl oder Oxazolyl, ein fünf- oder sechsgliedriges aromatisches Ringsystem, zum Beispiel basierend auf Pyrazolyl oder Pyridyl, oder ein annellierter aromatischer Heterocyclus wie Chinolyl oder Isochinolyl. Die aufgeführten Ringsysteme können sowohl unsubstituiert als auch substituiert, beispielsweise mit 45 C₁-C₄-Alkylresten wie Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, partiell oder perhalogenierten Alkylresten wie Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Arylresten wie Phenyl oder Naphthyl, substi-

tuierten Arylresten, wie Toly1 oder 2- oder 4-Trifluormethyl-phenyl, Alkoxyresten wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy oder t-Butoxy, Aminoresten wie Dimethylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, Triorganosilylresten wie Trimethyl-, Tri-i-propyl-, Tri-5 n-butyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-di-phenylsilyl oder Halogen wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid vorliegen. Bevorzugt sind sechsgliedrige aromatische, substituierte oder unsubstituierte Heterocyclen. Diese Heterocyclen können beispielsweise mit Alkylgruppen, z.B. C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl substituiert oder 10 mit aromatischen Ringsystemen wie Benzol annelliert sein.

Unter den Resten R²' und R³' sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy, Trifluormethyl, Phenyl, Naphthyl, Toly1, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 15 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl oder Benzyl und insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bevorzugt. Ligandverbindungen mit diesen Resten finden sich bei K. Vrieze und G. van Koten, Adv. Organomet. Chem., 1982, 21, S. 151- 239 beschrieben. Die Reste R²' 20 und R³' sind gemeinsam mit C^a und C^b bevorzugt Bestandteil eines Phenanthren- oder Camphersystems, wie bei J. Matei und T. Lixandru, Bul. Inst. Politeh. Iasi, 1967, 13, S. 245 beschrieben.

Besonders geeignete Reste R¹' und R⁴' sind solche mit sterisch anspruchsvollen aliphatischen oder aromatischen Gruppen wie t-Butyl, Neopentyl, Cyclohexyl, substituiertes Cyclohexyl wie 1-Methylcyclohexyl oder 4-t-Butylcyclohexyl, Phenyl, substituiertes Phenyl wie 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl, 30 Pyrimidyl, Chinolyl, Isochinolyl, Benzyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Naphthyl wie 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl oder Ferrocenyl. Besonders bevorzugt als Reste sind Cyclohexyl, Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 35 2,6-Di-t-butylphenyl, 2,6-Dineopentylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl oder 2-Trifluormethylphenyl, insbesondere 2,6-Di-i-propylphenyl. Für Verbindungen (IVb) ist auch Phenyl als Rest R⁴' besonders bevorzugt.

40 Bevorzugt sind unter den Liganden (IVa) und (IVb) Verbindungen der Formel (IVa). Die Liganden der Verbindungen (IVa) können sowohl C₂-Symmetrie aufweisen als auch unsymmetrisch vorliegen, d.h. sich in den Resten R¹', R²' bzw. R³', R⁴' unterscheiden. Besonders bevorzugt sind dabei solche mit identischen Resten R¹' und R⁴'. 45 Exemplarisch seien nachfolgend einige bevorzugte Ligandenverbindungen (IVa) genannt:

Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien,
 Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien,
 Bis-N,N'-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien,
 5 Bis-N,N'-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien,
 Bis-N,N'-(1-naphthyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und
 Bis-N,N'-(1-naphthyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien.

10 Die zweizähnigen Liganden (IVa) können z.B. aus Glyoxal oder Diacetyl durch Umsetzung mit primären Aminen wie n-Butylamin, i-Butylamin, t-Butylamin, Cyclohexylamin, 2-Trifluormethylanilin, 2-Isopropylanilin, 2-t-Butylanilin, 1-Naphthylamin oder 2,6-Diisopropylanilin erhalten werden (s.a. G. van Koten und K. Vrieze 15 in Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 21, S. 152 - 234, Academic Press, 1982, New York).

Als Metalle M' in (Ia) oder (Ib) kommen alle Elemente der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, also Eisen, Cobalt, 20 Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin in Betracht. Bevorzugt werden Nickel, Rhodium, Palladium oder Platin eingesetzt, wobei Nickel und Palladium, insbesondere Palladium besonders bevorzugt ist. Eisen und Cobalt liegen in den Metallverbindungen (I) im allgemeinen zwei- oder dreifach positiv 25 geladen vor, Palladium, Platin und Nickel zweifach positiv geladen und Rhodium dreifach positiv geladen vor.

Der Rest T' in (I) kann Chlorid, Bromid, Jodid und bevorzugt ein C₁- bis C₂₀-Alkyl, das in β-Position zum Metallzentrum M' keine 30 Wasserstoffatome aufweist, sein. Gegebenenfalls kann der C₁- bis C₂₀-Alkylrest über eine C₁- bis C₄-Alkylester- oder eine Nitrilenegruppe verfügen. Bevorzugt sind Chlorid und Bromid als Halogenide sowie Methyl als Alkylrest.

35 Der Rest Q' kann Acetonitril, Benzonitril oder einen linearen oder cyclischen aliphatischen Ether wie Diethylether, Di-i-propylether oder Tetrahydrofuran, bevorzugt Diethylether bedeuten. Q' kann außerdem einen linearen Alkylester, bevorzugt mit 1 bis 6 C-Atomen im Säure- und 1 bis 4 C-Atomen im Alkoholteil, Dimethyl- 40 sulfoxid, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid sowie, insbesondere im Fall von Nickelkomplexen (Ia) oder (Ib) auch ein Halogenid, z.B. ein Bromid, darstellen.

Des weiteren können die Reste T' und Q' gemeinsam eine C₃-Alkylen-45 kette mit einer linearen Alkylesterendgruppe oder mit einer Nitrilenegruppe darstellen. Bevorzugt bilden T' und Q' gemeinsam eine -(CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃)-Einheit. T' und Q' stellen demzufolge

gemeinsam mit dem Metallzentrum M' einen sechsgliedrigen Cyclus dar.

Bei den Komplexen (Ia) und (Ib) des Nickels (M' = Ni), bevor-
5 zugt dem Nickeldihalogenid (n = 0), insbesondere den Nickeldibro-
midkomplexen, verwendet man üblicherweise offenkettige oder cy-
clische Alumoxanverbindungen, z.B. MAO (Methylalumoxanlösung in
Toluol, ca. 10 Gew.-%), als Aktivatorzusätze. Die Herstellung
dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise
10 durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und
ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

Unter einem nicht- oder schlechtkoordinierenden Anion A' sind
erfindungsgemäß solche Anionen zu verstehen, deren Ladungsdichte
15 am anionischen Zentrum aufgrund eletronegativer Reste vermindert
ist und/oder deren Reste das anionische Zentrum sterisch abschir-
men. Bevorzugt als Anionen A' sind Borate wie $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$ (Te-
tra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat), $B[C_6F_5]_4^-$, BF_4^- oder
20 SbF_6^- , AlF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, insbesondere $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$,
 SbF_6^- und PF_6^- . Geeignete Anionen sowie deren Herstellung werden
z.B. bei S.H. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, S. 927 - 942 sowie
W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. 1988, 88, S. 1405 - 1421 be-
schrieben.

25 Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise
[Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-
butadien]palladium-acetonitril-methyl-(tetra(3,5-bis-(trifluor-
methyl)phenyl)borat), [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-
diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-diethylether-methyl-
30 (tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat), [Bis-N,N'-(2,6-
diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien] -
palladium-h¹-O-methylcarboxypropyl-(tetra(3,5-bis-(trifluor-
methyl)phenyl)borat), [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-
diaza-1,3-butadien]palladium-h¹-O-methylcarboxypropyl-(tetra-
35 (3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat) oder [Bis-N,N'-(1-
naphthyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-h¹-O-
methylcarboxypropyl-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)) -
borat).

40 Die Übergangsmetallverbindungen (Ia) und (Ib) sind z.B. aus sol-
chen Komplexen zugänglich, in denen Q' durch ein Halogenid, ins-
besondere durch ein Chlorid ersetzt ist. Beispielsweise seien ge-
nannt [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-
1,3-butadien]palladium-methyl-chlorid oder [Bis-N,N'-(2,6-diiso-
45 propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien]palladium-methyl-chlorid.
In der Regel behandelt man diese Komplexe in Gegenwart von Aceto-
nitril, Benzonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexa-

methylphosphorsäuretriamid oder einem linearem oder cyclischen Ether wie Diethylether mit einem Alkali- oder Silbersalz $(M'')^+A''$ mit A' in der bezeichneten Bedeutung eines nicht- oder schlecht-koordinierenden Anions und M'' z.B. in der Bedeutung von Natrium, 5 Kalium, Lithium, Caesium oder Silber, also z.B. Natrium-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat) oder Silberhexafluoro-antimonat. Beispielhaft sei auf die bei Mecking et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, S. 888 - 899 beschriebene Herstellung verwiesen. Die Ausgangsverbindung, in der Q' durch ein Halogenid er-10 setzt ist, kann durch Behandlung eines entsprechenden Cyclooctadienkomplexes mit einem Liganden der allgemeinen Formel (IVa) oder (IVb) in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan erhalten werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise bei Johnson et al., 15 J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, S. 6414 und J.H. Groen et al., Organometallics, 1997, 17, S. 68 beschrieben. Für die Herstellung der Cyclooctadienkomplexe sei z.B. auf H. Tom Dieck et al., Z. Naturforschung, 1981, 36b, S. 823 und D. Drew und J.R. Doyle, Inorganic Synthesis, 1990, 28, S. 348 sowie auf die deutsche 20 Patentanmeldung 19730867.8 verwiesen.

Die Übergangsmetallkomplexe (Ia) und (Ib) können ebenfalls ausgehend von Verbindungen wie $(TMEDA)MMe_2$ (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin; Me = Methyl) erhalten werden. Die (TMEDA)-25 Komplexe sind zum Beispiel nach einer Vorschrift von de Graaf et al., Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 1988, 107, 299 aus den entsprechenden Dichloridkomplexen zugänglich.

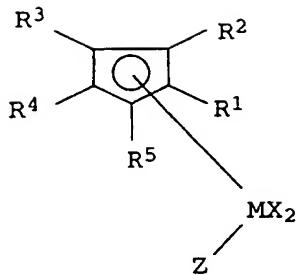
Die Polymerisationen mit den Metallkomplexen (I) finden üblicher-30 weise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 70 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 60 bar statt.

Die Konzentration an Übergangsmetallverbindung (Ia) oder (Ib) wird im allgemeinen auf Werte im Bereich von 10^{-6} bis 0,1, bevor-35 zugt im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-2} und besonders bevorzugt im Bereich von 5×10^{-5} bis 10^{-3} mol/l eingestellt:

Die Ausgangskonzentration der olefinisch ungesättigten Monomeren in der Reaktionslösung liegt im allgemeinen im Bereich von 10^{-5} 40 bis 15 mol/l, bevorzugt von 10^{-2} bis 12 mol/l und besonders bevorzugt von 10^{-1} bis 11 mol/l.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Monomere in Gegenwart der beschriebenen Dispersion und eines Metallocen-45 komplexes der allgemeinen Formel (II)

17



5

10 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal

15 X Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,

wobei

20

R⁶ und R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

25

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufwesende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

30

35

R⁸

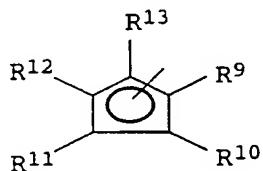
35

C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

40

Z

für X oder



wobei die Reste

45 R⁹ bis R¹³

Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder

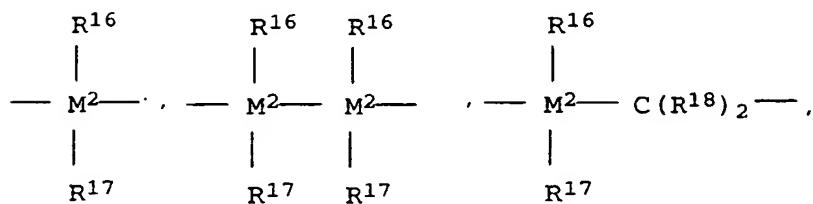
Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{14})_3$ mit

5

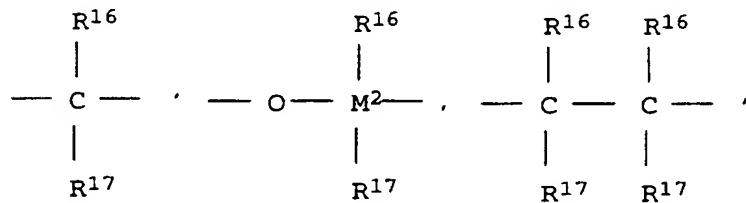
R^{14} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

10

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-\text{R}^{15}\text{-A-}$ bilden, in der

15 R^{15} 

20



25

$= \text{BR}^{16}$, $= \text{AlR}^{16}$, $-\text{Ge-}$, $-\text{Sn-}$, $-\text{O-}$, $-\text{S-}$, $= \text{SO}$, $= \text{SO}_2$, $= \text{NR}^{16}$, $= \text{CO}$, $= \text{PR}^{16}$ oder $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{16}$ ist,

wobei

30

R^{16} , R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

40

M^2 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

45 A

---O--- , ---S--- , ---NR^{19} oder ---PR^{19} bedeuten, mit

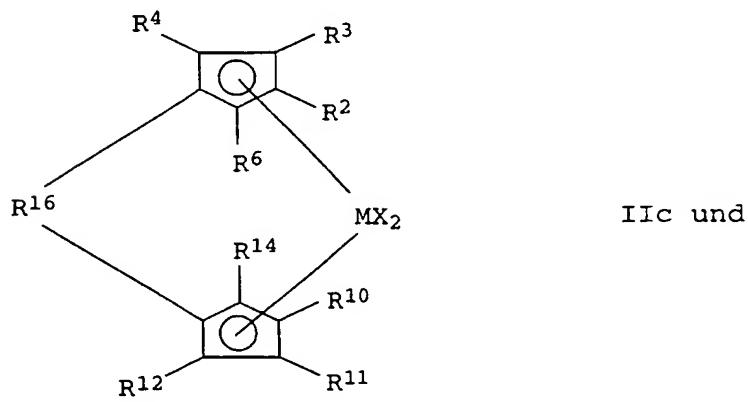
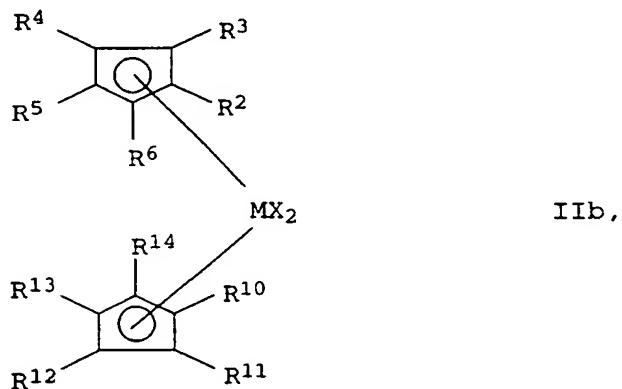
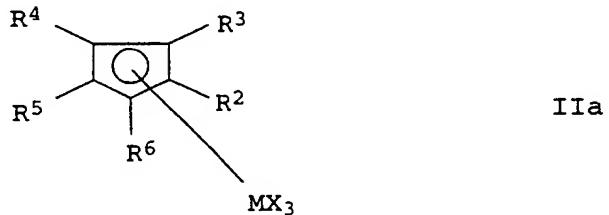
19

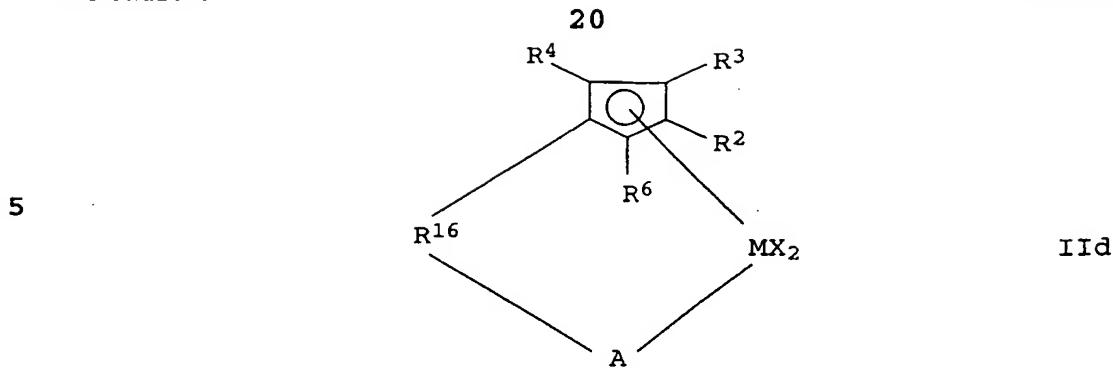
R¹⁹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

R²⁰ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
 5 das seinerseits mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substi-
 tuiert sein kann oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl
 oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine
 Gruppierung -R¹⁵- bilden,

10 sowie gegebenenfalls einer Lewis-sauren Aktivatorverbindung polymerisiert.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel II sind
15





bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind solche Übergangsmetallkomplexe, welche zwei miteinander verbrückte aromatische Ringsysteme als Liganden 15 enthalten, also besonders die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln IIc und IIId.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

20

Von den Verbindungen der Formel IIa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

25

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,
X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl und

30

R² bis R⁶ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel IIb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

35

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,
X für Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

40

R² bis R⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R⁹)₃,

R¹⁰ bis R¹⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹⁵)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IIb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

45

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
 5 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel IIc sind diejenigen besonders geeignet, in denen

10 R² und R¹⁰ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,

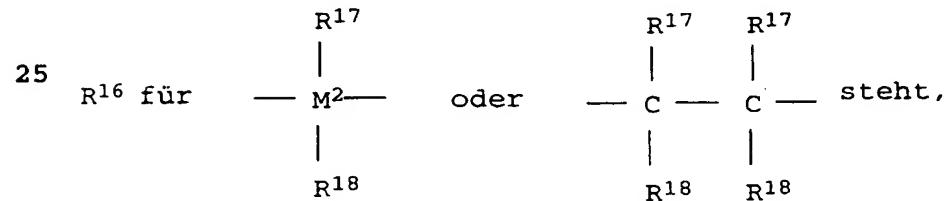
R⁶ und R¹⁴ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen

15 R³, R⁴, R¹¹ und R¹² die Bedeutung

R⁴ und R¹² C₁- bis C₄-Alkyl

R³ und R¹¹ Wasserstoff

20 haben oder zwei benachbarte Reste R³ und R⁴ sowie R¹¹ und R¹² gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,



30 M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl stehen.

35 Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a. Dimethylsiliadiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsiliadiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsiliadiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

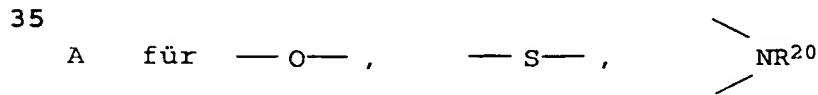
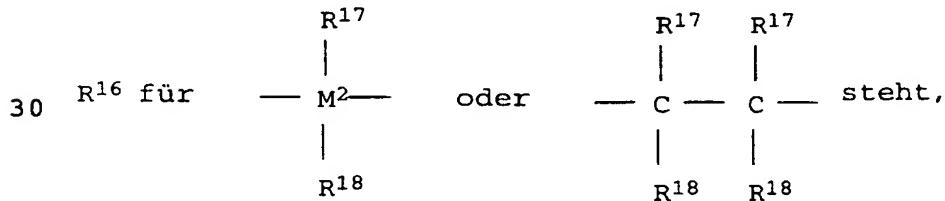
40 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsiliadiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

45 zirkoniumdichlorid, Dimethylsiliadiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butyliindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 5 Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 15 Diphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, und
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel IIId sind als beson-
 20 ders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,
 25 X für Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl
 stehen.



und

40 R² bis R⁴ und R⁶ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl,
 C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder
 Si(R⁹)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste
 für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Grup-
 45 pen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder 5 Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

10

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Werden als Übergangsmetallkatalysatoren Metallkomplexe der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, wird regelmäßig als Aktivator eine metalloceniumionenbildende Verbindung mitbenutzt.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewis-Säuren, ionische Verbindungen mit Lewis-sauren 20 Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewis-Säuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIIa

25



bevorzugt, in der

30

M^3 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

35

X^1, X^2 und X^3 für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

40

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIIa, in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

45

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIIb

geeignet, in denen

5 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atomen im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, 15 C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht

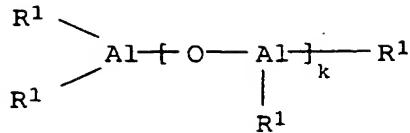
20 z für ganze Zahlen von 0 bis 5

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

25 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

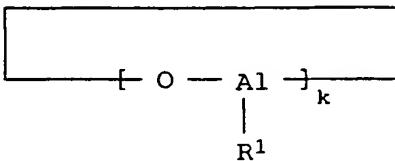
30 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

35 Besonders geeignet als metalloceniumionen-bildende Verbindung sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel IIIc oder IIId



IIIC

5



IIId

10

15

wobei R^1 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und k für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der

20 US A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert 25 anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können als metalloceniumionen-bildende Verbindungen 30 Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

35

Besonders bevorzugte Metallocenkomplexe sind Ethylen-bis(indenyl)hafniumdichlorid und Dimethylsilandiyl-bis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid. Ganz besonders bevorzugte Metallocenkatalysatoren sind Ethylen-bis(indenyl)hafniumdichlorid/Methylaluminoxan- und Dimethylsilandiyl-bis-(2-Methyl-4,5-benzindenyl)zirconiumdichlorid/Methylaluminoxan-Katalysatoren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyolefinan-45 nocomposite mittels Metallocenkatalysatoren (II) wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C und insbesondere im Bereich von 0 bis

100°C und bei Drücken im Bereich von 0,01 bis 3000 bar, vorzugsweise 0,1 bis 100 bar und insbesondere von 0,1 bis 50 bar durchgeführt. Weitere Details zur Durchführung derartiger Polymerisationen in Hochdruckreaktoren werden z.B. in "Ullmann's

5 Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, Band 19, 1980, Seiten 169 - 195, beschrieben.

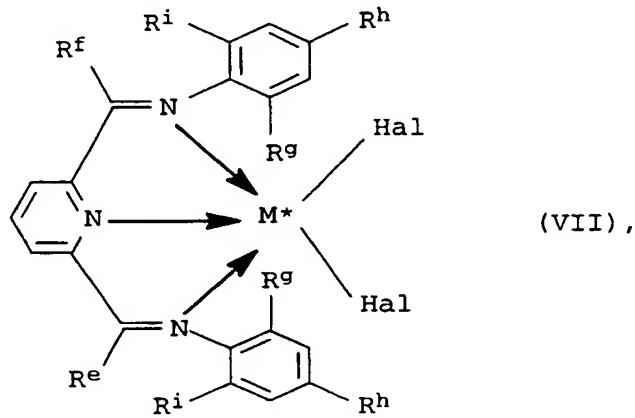
Die Polymerisationsdauer liegt üblicherweise im Bereich von 1 min bis 12 h. Auch mit Reaktionszeiten von weniger als 20 Minuten 10 können bereits zufriedenstellende Resultate erzielt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Monomeren in Gegenwart der beschriebenen Schichtsilikate und eines Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel (VII)

15

20

25



30 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

M*: Fe oder Co, bevorzugt Fe,

35 R^e, R^f unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl, oder Alkylaryl mit 1 bis 6 C-Atomen in Alkyl- und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl,

40 R^g, R^h, R^i unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, wie Trifluor- oder Trichlormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, bevorzugt C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl,

Hal unabhängig voneinander Chlorid, Bromid oder Iodid, insbesondere Chlorid.

15 Im allgemeinen sind die nicht explizit in der allgemeinen Formel (VII) benannten Valenzen des Pyridyl bzw. der Phenylringe mit Wasserstoff besetzt. Selbstverständlich können diese Valenzen auch durch andere Reste, z.B. Alkyl wie Methyl, Aryl wie Phenyl oder Halogen wie Chlor, abgesättigt sein.

20 Besonders bevorzugt wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII) eingesetzt, in der M^* Eisen, R^e , R^f Wasserstoff oder Methyl, R^g, R^h, R^i Wasserstoff, Methyl oder i-Propyl und Hal Chorid bedeuten.

25 Weitere Ausführungen zu dem vorgenannten Metallkomplex sind u.a. bei Britovsek et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, S. 849-850, zu finden.

30 Bevorzugt werden zur Aktivierung von Verbindungen (VII) ein Alumoxane, also Reagenzien, die unter die bereits beschriebenen Formeln IIIc und IIId fallen, z.B. MAO, herangezogen.

Die Polymerisation in Gegenwart von Verbindungen (VII) kann in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol oder Xylol oder in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie i-Butan oder i-Do-decan durchgeführt werden. Die Reaktionsdrücke liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 40 bar. Die Polymerisation kann bei Raumtemperatur aber auch bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100C durchgeführt werden.

Beispielsweise seien Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlormethan, i-Butan und Heptan genannt.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann kontinuierlich 5 oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann (Reaktorkaskade), ferner Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor.

10

Die Polymerisation kann durch Zugabe von protonenaktiven Verbindungen wie mineralischen oder organischen Säuren, Alkoholen oder Wasser sowie Gemischen der genannten Verbindungen abgebrochen werden. Als organische Säuren sind z.B. Essigsäure oder 15 Benzoësäure geeignet, als Alkohole kommen u.a. Methanol, Ethanol oder i-Propanol in Betracht.

Geeigneterweise liegt die Metallocenverbindung (II) in dem Reaktionsgefäß in einem inerten aromatischen Lösungsmittel oder in 20 einem aliphatischen Kohlenwasserstoff vor. Als aromatische Lösungsmittel kommen z.B. mäßig polare Flüssigkeiten wie Toluol oder Xylol in Betracht. Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen kann beispielsweise auf Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan und Isododecan oder deren Mischungen zurückgegriffen werden. 25

Die Übergangsmetallverbindungen (Ia) oder (Ib) bzw. die Metallocenkomplexe (II) können vorgelegt oder auch nach Zugabe der Monomeren zum Polymerisationsgemisch gegeben werden. Gleiches 30 trifft auf die metalloceniumionenbildenden Verbindungen als Aktivatoren zu. In einer weiteren Ausführungsform können die vor- genannten Komponenten in einem letzten Schritt unter den vorab eingestellten Polymerisationsbedingungen zum Reaktionsgemisch gegeben werden.

35

Üblicherweise wird die Schichtsilikatdispersion im Reaktionsgefäß vorgelegt. Darüber hinaus kann diese Dispersion auch nach Zugabe der Monomeren oder aber kontinuierlich während des Reaktionsverlaufs zum Reaktionsgemisch gegeben werden.

40

Es lassen sich ohne weiteres bis zu 60 Gew.-% und mehr, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, an Schichtsilikat in die Polyolefinmatrix einbauen. Grundlegende Eigenschaftsverbesserungen gegenüber unverstärkten Polyolefinen gehen jedoch in der Regel bereits mit sehr 45 geringen Schichtsilikatgehalten einher, beispielsweise mit Gehalten im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt die Herstellung von Nanocompositpolymeren, wobei in Gegenwart der Schichtsilikate polymerisiert wird, unter homogen-katalytischen Bedingungen. Darüber hinaus zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch 5 aus, daß unabhängig von der Ansatzgröße der Polymerisation kein oder nur ein verschwindend geringes Reaktorfouling auftritt.

In den gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyolefinnanocomposite liegen die Schichtsilikate in Form von Nano-10 strukturen vor. Diese Polyolefinnanocomposite zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Polyolefinen durch eine größere Steifigkeit, eine höhere Härte, verbesserte Gas- und Flüssigkeitsbarriereeigenschaften, durch eine scherabhängige Viskosität, bessere Flammenschutzeigenschaften sowie, insbesondere gegenüber glasfaser-15 verstärkten Produkten, durch bessere Oberflächeneigenschaften und einen verbesserten Oberflächenglanz aus.

Die erhaltenen Polyolefinnanocomposite lassen sich z.B. mittels Spritzguß, Extrusion, Folienblasen oder Blasformen zu Fasern, 20 Formkörpern und Folien verarbeiten.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyolefinnanocomposite finden bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern Verwendung.

25 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

30

Abkürzungen:

DMN: [Bis-N,N'-(2,6-diisopropyl-
phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]nickeldibromid

35

DMPN: [Bis-N,N'-(2,6-diisopropyl-
phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-(acetonitril)(methyl)-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenylborat))

40 MBI: rac-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)-zirkonium-dichlorid

MAO: Methylalumoxan-Lsg. in Toluol (ca. 10 Gew.-%)

45

DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) zur Bestimmung von Schmelztemperaturen (T_m) und Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden auf dem Gerät Perkin Elmers Series 7 durchgeführt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 10 K/min.

5

GPC-Messungen (Gelpermeationschromatographie) der bei Raumtemperatur nicht in Toluol löslichen Polymere wurden an ca.

0,04 Gew.-%igen Lösungen in 1,2,4-Trichlorbenzol bei einem Fluß von 1,0 mol/min mit Hilfe von Shodex-Trennsäulen (Vorsäule Shodex

10 GPC AT-800P, lineare Säule Shodex GPC AT-80 M/S 3x und hochmolekulare Säule Shodex GPC AT-807 S 1x) vorgenommen. Die Messung erfolgten gegen Polyethen-Standard. Zur Detektion wurde ein Infrarot-Detektor ($\lambda = 3,5 \mu\text{m}$) benutzt.

15 Die Messung des Ethen-Massenflusses während der Polymerisation wurde mit dem Gerät Brooks mass flow controller 5850E (Brooks Instrument B.V., Holland) durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

20

^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 300 gemessen. Bei den Nickel- bzw. Zirkon-katalysiert hergestellten Homo- und Copolymeren wurden jeweils 50 mg Polymer unter Schutzgas in 0,6 bis 0,8 ml $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gelöst. Die Spektren wurden

25 bei 130°C aufgenommen. Die Palladium-Bisimin/Borat-katalysiert hergestellten Homopolyethene wurden mit jeweils 50 mg in CDCl_3 eingewogen. Aufnahme der Spektren erfolgte bei 25°C.

Als Schichtsilikate wurden die kommerziellen Produkte Optigel®

30 sowie Tixogel®VZ der Firma Süd-Chemie, München, eingesetzt. Bei Optigel® handelt es sich um ein unbehandeltes, synthetisches Schichtsilikat vom Bentonit-Typ. Tixogel®VZ stellt ein organophiles Schichtsilikat vom Bentonittyp dar, das mit Dimethylstearylbenzylammoniumchlorid gequollen wurde. Die Schichtsilikate wurden 35 ohne weiter Aufreinigungsschritte direkt für die Herstellung der Dispersion bzw. für die Polymerisation eingesetzt.

Allgemeine Polymerisationsbedingungen

40 Die Polymerisationen wurden in einem Reaktorsystem der Firma Büchi (Büchi AG, Uster, CH) durchgeführt. Verwendet wurden Glasreaktoren mit je 1,0 l und 1,6 l Fassungsvermögen, die bis zu 6 bar Überdruck zugelassen sind.

45 Vor jeder Polymerisation wurde der Reaktor inertisiert. Druck und Temperatur im Reaktor wurden über elektronische Sensoren erfaßt. Die Temperatur wurde mittels eines Julabo-Thermostaten automa-

tisch eingestellt und konstant gehalten. Über ein Manometer wurde der Ethendruck im Reaktor konstant gehalten. Ein Massenflußmesser bestimmte die jeweils verbrauchte Ethenmenge und zeichnete diese als Funktion der Zeit auf. Der Start der Polymerisation erfolgte 5 mit Hilfe einer Druckbürette.

I. Ethenpolymerisation in Gegenwart von Schichtsilikaten

In einen 1,0 l Glasreaktor gab man unter Argon Schichtsilikat und 10 Lösungsmittel und erwärme das Gemisch unter Rühren (1000 U/min) auf 40°C. Durch mehrmaliges Fluten mit Ethen wurde die Argon-Atmosphäre entfernt. Der Ethendruck wurde auf 6 bar eingestellt. Der Katalysator sowie gegebenenfalls der Cokatalysator/Aktivator wurden, gelöst in 10 ml Toluol, zum Reaktionsgemisch gegeben. 15 Temperatur und Druck wurden während der gesamten Polymerisationsdauer konstant gehalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe von iso-Propanol (20 ml) abgebrochen, das Reaktionsgefäß geöffnet und das Polymerprodukt durch Zugabe einer Mischung aus Methanol (2 l) und 1/3 konz. Salzsäure (15 ml) ausgefällt. Das Fällungsgemisch wurde 20 2 h gerührt und das Polymerprodukt mittels Filtration gewonnen. Nach Trocknen und Entfernen letzter Lösungsmittelreste im Hochvakuum bei 60°C für 24 h wurde das Polyethylenanocomposite erhalten. Weitere Angaben zu den Versuchsparametern und den Produkteigenschaften sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

25

II. Ethen/Oct-1-en-Copolymerisation mit MBI als Katalysator

Es wurde, wie unter I. beschrieben, verfahren mit dem Unterschied, daß 12,6 ml (Beispiele 18 und 19) bzw. 50,6 ml (Beispiele 16, 17 und 20 bis 24) 1-Octen zugegeben wurde, bevor das Polymerisationsgefäß mit Ethen geflutet wurde. Der Ethen-Druck wurde auf 4 bar eingestellt.

Weitere Angaben zu Versuchsparametern und Produkteigenschaften 35 sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

III. Ethenpolymerisation in Gegenwart delaminierter Schichtsilikate

40 Es wurde wie unter I. beschrieben verfahren, mit dem Unterschied, daß im 1,6 l Glasreaktor unter Rühren mit 600 U/min gearbeitet wurde. Zum Einsatz als Schichtsilikat kann SOMASIF® ME 100, welches mit unterschiedlichen Delaminierungsmitteln behandelt wurde. Dazu wurde je 1 kg SOMASIF® ME 100 in 45 20 l warmem Wasser dispergiert (25 l Rührreaktor). Zu dieser Dispersion wurden 1,2 mol eines Amins sowie 120 ml konz. Salzsäure gegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei 70°C gerührt, an-

32

schließend filtriert, mit 80 l warmem Wasser gewaschen, getrocknet und abschließend gemahlen. Die Versuchsparameter und Produkteigenschaften zeigt Tabelle 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Bei- spiel	Kat. (Kat.- menge) [μ mol/1]	Kat./ MAO	Silikat (Menge) [g]	Lsgs.- mittel/ Menge [ml]	Reakt.- zeit [h]	Aus- beute [g]	Aktivität [kg pol./ molkat x h x mol/1 _E]	M_n [g/mol]	T_m (T_g) [$^{\circ}$ C]	Alkylyver- zweigung/ 1000 C
1	DMPN (250)	-	Optigel® (2)	Toluol/ 200	3	15,9	101,4	n.b.	-	97
2	DMPN (250)	-	Optigel® (2)	Dichlor- methan/ 200	3	18,9	123,4	n.b.	-	98
3a)	DMPN (250)	-	-	Toluol/ 200	3	22,2	145,1	184300	(-66,5)	105
4	DMN (40)	1/6000	Tixogel (2)	Toluol/ 200	0,75	7,8	1969,7	-	58,5	-
5	DMN (40)	1/2000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	1	5,5	1034,1	n.b.	57,0	-
6	DMN (40)	1/1000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	1	5,2	979,2	248751	55,0	78
7	DMN (40)	1/1000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	1	5,9	1125,0	291192	55,9	62
8a)	DMN (20)	1/1000	-	Toluol/ 200	0,5	5,1	1920,5	973173	60,2	61
9	Cp ₂ ZrCl ₂ (8)	1/6000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	0,5	11,3	4287,9	-	139,7	0
10	Cp ₂ ZrCl ₂ (16)	1/2000	Tixogel (1,0)	Toluol/ 200	1	17,5	1657,2	-	-	0
11a)	Cp ₂ ZrCl ₂ (8)	1/1000	-	Toluol/ 200	0,1	9,0	20394,5	-	138,7	0

Bei- spiel	Kat.- (Kat.- menge) [μ mol/1]	Kat./ MAO	Silikat (Menge) [g]	Lsgs.- mittel/ Menge [ml]	Reakt.- zeit [h]	Aus- beute [g]	Aktivität [kg pol./ mol kat x h x mol/1E)]	M_n [g/mol]	T_m (T_g) [$^{\circ}$ C]	Alkylver- zweigung/ 1000 C
12b)	MBI (64)	1/1000	Tixogel (2,0)	Toluol/ 800	1	61,4	1454,1	-	140,5	0
13b)	MBI (32)	1/1000	Tixogel (1,0)	Toluol/ 400	1	18,5	1753,8	-	-	0
14	MBI (8)	1/2500	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	3	5,9	373,7	106159	138,7	0
15a)	MBI (1)	1/4000	-	Toluol/ 400	0,5	10,9	32909,1	-	140,2	0

a) Vergleichsversuch; auf die Zugabe von Schichtsilikat zum Polymerisationsgemisch wurde verzichtet.

b) Das Schichtsilikat wurde in Form einer Dispersion in Toluol (10 ml) in dem Polymerisationsgefäß vorgelegt. Diese Dispersion wurde vorab separat mit einem Gerät Ultra-Turrax T25 der Firma Jahnke und Kunkel hergestellt (10 000 U/min über einen Zeitraum von 30 min).

Tabelle 2:

Bsp.	Kat. (Kat.-menge) [$\mu\text{mol}/1$]	Kat. / MAO	Silikat (Menge) [g]	Lsgs.-mittel/ Menge [ml]	Reakt.-Zeit [h]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg Pol. / mol Kat x h] x (mol/1 _E)	M _n [g/mol]	T _m [°C]	Alkyl-verzweigung/ 1000 C.	Okteneinbau [mol-%]
16	MBI (16)	1/1000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	0,5	9,9	2801,1	79371	60,0	43	12
17a)	MBI (1)	1/4000	-	Toluol/ 400	0,5	31,5	143227,3	82101	60	58	18
18b)c)	MBI (32)	1/1000	Tixogel (2,0)	Toluol/ 800	1,0	34,0	2416,2	148367	110	11	2,4
19a)c)	MBI (1)	1/4000	-	Toluol/ 800	0,5	48,2	219000	179210	110	12	2,6
20b)	MBI (16)	1/1000	Tixogel (0,5)	Toluol/ 200	0,5	13,0	1845,2	75357	79,7	34	8,4
21b)	MBI (16)	1/1000	Tixogel (1,0)	Toluol/ 400	1,0	16,7	2372,2	74942	77,0	32	8,0
22b,c)	MBI (64)	1/1000	Tixogel (2,0)	Toluol/ 800	1,5	54,0	1279,3	78672	72	37	9,6
23	MBI (1)	1/4000	SOMASIF ME 100 (2,0)	Toluol/ 800	0,33	52,8	359800	96000	-	50	14,6
24	MBI (1)	1/4000	SOMASIF ME 100 (10,0)	Toluol/ 800	0,33	48,8	332400	-	-	44	11,9

a) Vergleichsversuch; auf die Zugabe von Schichtsilikat zum Polymerisationsgemisch wurde verzichtet.

b) Das Schichtsilikat wurde in Form einer Dispersion in Toluol (10 ml) in dem Polymerisationsgefäß vorgelegt. Diese Dispersion wurde vorab separat mit einem Gerät Ultra-Turrax T25 der Firma Jahnke und Kunkel erhalten (10 000 U/min über einen Zeitraum von 30 min).

c) Als Reaktionsgefäß diente ein 1,6 l Glasreaktor. Die Rührergeschwindigkeit betrug 600 U/min.

Tabelle 3:

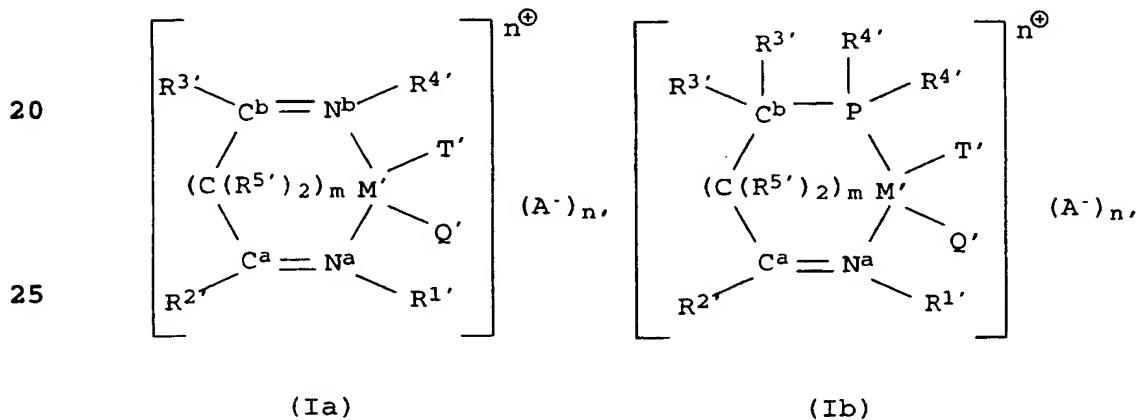
Bei- spiel	Kat. (Kat.- menge) [μ mol/l]	Kat./MAO	Delami- nierungs- mittel* (Silikat- menge) [g]	Lsgs.- mittel/ Menge [ml]	Reakt.- Zeit [h]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg Pol./ molKat x h x (mol/l _E)]	Mn [g/mol]	T _m (Tg) [$^{\circ}$ C]	Alkylver- zweigungen/ 1000 C
25	MBI (8)	1/1500	Octadecyl- ammonium (2,0)	Toluol/ 800	0,5	24,0	9080	-	139,7	0
26	MBI (4)	1/1300	Hexadecyl- ammonium (2,0)	Toluol/ 800	0,5	32,2	24394	-	-	0
27	MBI (8)	1/1000	Dodecyl- ammonium (2,0)	Toluol/ 800	0,5	17,9	6761	-	140,7	0
28	MBI (4)	1/500	Octylammo- nium (2,0)	Toluol/ 800	0,083	37,7	171182	-	139,0	0
29	MBI (2)	1/3000	Butyl- ammonium (2,0)	Toluol/ 800	0,167	46,7	212318	-	-	0
30	MBI (2)	1/3000	Butyl- ammonium (2,0)	Toluol/ 800	0,167	45,5	206909	-	-	0

* jeweils als Chlorid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinnanocomposite, da-
 5 durch gekennzeichnet, daß man C₂- bis C₂₀-Alk-1-ene oder
 vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart einer Dispersion
 eines oder mehrerer Schichtsilikate übergangsmetallkataly-
 siert polymerisiert.

10 2. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinnanocomposite nach
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man C₂- bis
 C₂₀-Alk-1-ene oder vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart
 einer Dispersion eines oder mehrerer Schichtsilikate in einem
 15 unpolaren aliphatischen oder aromatischen Dispergiermittel
 und einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel
 (Ia) oder (Ib)



30 in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung
 haben:

35 R¹' bis R⁴' Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, partiell oder per-
 halogeniertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-
 alkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, mit funktionellen Gruppen
 auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA,
 VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente,
 partiell oder persubstituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl,
 C₄- bis C₁₃-Heteroaryl, Alkylaryl mit 1 bis
 40 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen
 im Arylrest oder Si(R⁶')₃, wobei R¹' und R⁴' nicht
 Wasserstoff sind, oder

5 R^{1'} und R^{2'} gemeinsam mit C^a und N^a oder R^{3'} und R^{4'} gemeinsam mit C^b und N^b einen fünf-, sechs- oder sieben-gliedrigen aromatischen oder aliphatischen, substituierten oder unsubstituierten Heterocylus , oder

10 R^{2'} und R^{3'} gemeinsam mit C^a und C^b einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocylus bilden,

15 R^{5'} Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cyclo-alkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest oder Si(R^{6'})₃,

20 R^{6'} C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest,

25 m 0 oder 1,

30 M' ein Element der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

35 Q' Acetonitril, Benzonitril, einen linearen Alkyl-ester, einen linearen oder cyclischen aliphati-schen Ether, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Halogenide,

40 T' Chlorid, Bromid, Jodid oder ein C₁- bis C₂₀-Alkyl, das in β-Position zum Metallzentrum M' keine Wasserstoffatome aufweist, und gegebenenfalls über eine C₁- bis C₄-Alkylesterendgruppe oder eine Nitrilendgruppe verfügt, oder Q' und T' bil-den gemeinsam eine C₃-Alkylenkette mit einer linea-rem C₁- bis C₄-Alkylester- oder einer Nitrilend-gruppe,

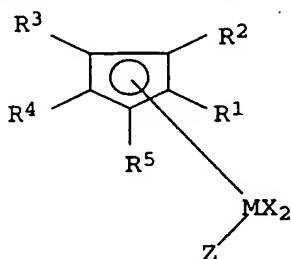
45 A' ein nicht- oder schlechtkoordinierendes Anion und

 n 0, 1 , 2 oder 3,

39

oder eines Metallocenkomplexes der allgemeinen Formel (II)

5



(II),

10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob
oder Tantal

15

X Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis
C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im
Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
-OR⁶ oder -NR⁶R⁷,

20

wobei

25

R⁶ und R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkyl-
aryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl
mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

30

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis
7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein
C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen
kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei
auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4
bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder
ungesättigte cyclische Gruppen stehen kön-
nen, oder Si(R⁸)₃ mit

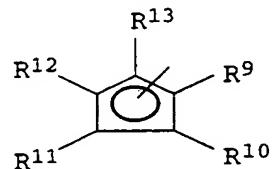
35

R⁸ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl
oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

40

Z

für X oder



steht,

45

wobei die Reste

R⁹ bis R¹³

Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende, gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁴)₃ mit

5

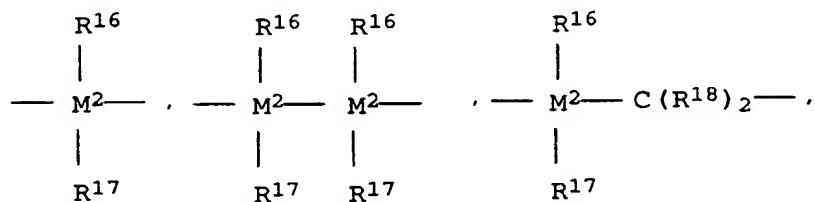
10

R¹⁴

C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

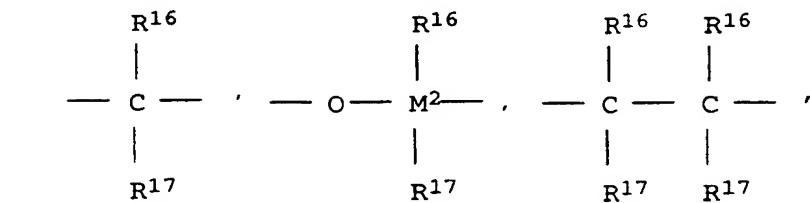
15

oder wobei die Reste R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵-A- bilden, in der

20 R¹⁵

25

30



35

= BR¹⁶, = AlR¹⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹⁶, = CO, = PR¹⁶ oder = P(O)R¹⁶ ist,

wobei

40

45

R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit

den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

5 M² Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A --- O --- , --- S --- , $\text{--- NR}^{19} \text{---}$ oder $\text{--- PR}^{19} \text{---}$
bedeuten, mit

10 R¹⁹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

15 R²⁰ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl

20 oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵- bilden,

sowie gegebenenfalls einer Lewis-sauren Aktivatorverbindung polymerisiert.

25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (I)

30 [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-acetonitril-methyl-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat),

[Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-diethylether-methyl-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat),

35 [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]-palladium-h¹-O-methylcarboxypropyl-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat),

40 [Bis-N,N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien]palladium-h¹-O-methylcarboxypropyl-(tetra-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat)

oder [Bis-N,N'-(1-naphthyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien]palladium-h¹-O-methylcarboxypropyl-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl))-borat)

45 verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplex (II)

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
5 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
10 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
15 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkonium-
dichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
20 zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkonium-
dichlorid,
25 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
30 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilaniylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkonium-
dichlorid,
35 Methylphenylsilaniylbis(2-methylbenzindenyl)zirkonium-
dichlorid,
Diphenylsilaniylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilaniylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid
oder Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,
40 verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schichtsilikate Natronsilit, Makatit, Magadiit, Kenyait, Kanemit, Revolit, Grumantit, Talk, Glimmer,
45 Kaolinit, Bentonit, Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskite, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Stevensit, Vermicu-

lit, Fluorvermiculit, Halloysit oder Fluor enthaltende synthetische Mica-Typen oder eine Mischung der genannten Schichtsilikate verwendet.

5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel Dichlormethan, Toluol, Benzol oder Xylol oder eine Mischung der genannten Flüssigkeiten verwendet.

10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als C₂- bis C₂₀-Alk-1-ene Ethen oder Propen oder Ethen und Propen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en und als vinylaromatische Verbindungen Styrol oder α -Methylstyrol verwendet.

15

8. Polyolefinnanocomposite, erhältlich gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

9. Verwendung der Polyolefinnanocomposite gemäß Anspruch 8 für

20 die Herstellung von Folien, Formkörpern und Fasern.

25.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F10/00 C08F2/44 C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 514 734 A (MAXFIELD MACRAE ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07) column 4, line 20 -column 5, line 10 column 7 -column 57; claims 1-8,14,16,19-31 ---	1-9
X	EP 0 374 619 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27 June 1990 (1990-06-27) claims; examples ---	1-9
A	EP 0 735 058 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2 October 1996 (1996-10-02) page 3, line 37 -page 4, line 18 page 5, line 51 -page 7, line 56; claims ---	1-9
A	WO 97 00910 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9 January 1997 (1997-01-09) the whole document ---	1-9
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07187

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 34900 A (DOW CHEMICAL CO) 7 November 1996 (1996-11-07) page 4, line 7 -page 5, line 25; claims ----	1-9
P, X	WO 99 35185 A (TNO ;FISCHER HARTMUT RUDOLF (NL); GIELGENS LEON HUBERTUS (NL)) 15 July 1999 (1999-07-15) page 5, line 10 - line 11; claims ----	1-9
P, X	WO 99 47598 A (ALEXANDRE MICHAEL ;DUBOIS PHILIPPE G (BE); GARCIA MARTI MIGUEL (BE) 23 September 1999 (1999-09-23) claims -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5514734	A 07-05-1996	WO 9506090	A		02-03-1995
EP 0374619	A 27-06-1990	JP 1954473	C		28-07-1995
		JP 6080125	B		12-10-1994
		JP 60238307	A		27-11-1985
		JP 1954476	C		28-07-1995
		JP 6080126	B		12-10-1994
		JP 60250002	A		10-12-1985
		JP 2115541	C		06-12-1996
		JP 7103184	B		08-11-1995
		JP 60252607	A		13-12-1985
		JP 60258208	A		20-12-1985
		JP 1016402	B		24-03-1989
		JP 1534988	C		12-12-1989
		JP 60106808	A		12-06-1985
		JP 1016403	B		24-03-1989
		JP 1534989	C		12-12-1989
		JP 60106809	A		12-06-1985
		EP 0142143	A		22-05-1985
		US 4564647	A		14-01-1986
EP 0735058	A 02-10-1996	US 5616661	A		01-04-1997
		BR 9601210	A		06-01-1998
		CN 1139117	A		01-01-1997
		JP 8283317	A		29-10-1996
WO 9700910	A 09-01-1997	AU 705183	B		20-05-1999
		AU 5798396	A		22-01-1997
		BR 9608659	A		18-05-1999
		CA 2221649	A		09-01-1997
		CN 1199413	A		18-11-1998
		EP 0833863	A		08-04-1998
		NO 976007	A		20-02-1998
		PL 328865	A		01-03-1999
		US 5883173	A		16-03-1999
WO 9634900	A 07-11-1996	AU 5721696	A		21-11-1996
		EP 0823920	A		18-02-1998
WO 9935185	A 15-07-1999	NL 1008003	C		12-07-1999
		AU 1891999	A		26-07-1999
		AU 1892099	A		26-07-1999
		WO 9935186	A		15-07-1999
WO 9947598	A 23-09-1999	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07187

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/00 C08F2/44 C08K3/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 514 734 A (MAXFIELD MACRAE ET AL) 7. Mai 1996 (1996-05-07) Spalte 4, Zeile 20 -Spalte 5, Zeile 10 Spalte 7 -Spalte 57; Ansprüche 1-8,14,16,19-31 ---	1-9
X	EP 0 374 619 A (IDEMITSU KOSAN CO) 27. Juni 1990 (1990-06-27) Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	EP 0 735 058 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Seite 3, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 18 Seite 5, Zeile 51 -Seite 7, Zeile 56; Ansprüche ---	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Dezember 1999

12/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07187

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 00910 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9. Januar 1997 (1997-01-09) das ganze Dokument ---	1-9
A	WO 96 34900 A (DOW CHEMICAL CO) 7. November 1996 (1996-11-07) Seite 4, Zeile 7 -Seite 5, Zeile 25; Ansprüche ---	1-9
P, X	WO 99 35185 A (TNO ;FISCHER HARTMUT RUDOLF (NL); GIELGENS LEON HUBERTUS (NL)) 15. Juli 1999 (1999-07-15) Seite 5, Zeile 10 - Zeile 11; Ansprüche ---	1-9
P, X	WO 99 47598 A (ALEXANDRE MICHAEL ;DUBOIS PHILIPPE G (BE); GARCIA MARTI MIGUEL (BE) 23. September 1999 (1999-09-23) Ansprüche -----	1-9

INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5514734	A	07-05-1996	WO	9506090	A	02-03-1995
EP 0374619	A	27-06-1990	JP	1954473	C	28-07-1995
			JP	6080125	B	12-10-1994
			JP	60238307	A	27-11-1985
			JP	1954476	C	28-07-1995
			JP	6080126	B	12-10-1994
			JP	60250002	A	10-12-1985
			JP	2115541	C	06-12-1996
			JP	7103184	B	08-11-1995
			JP	60252607	A	13-12-1985
			JP	60258208	A	20-12-1985
			JP	1016402	B	24-03-1989
			JP	1534988	C	12-12-1989
			JP	60106808	A	12-06-1985
			JP	1016403	B	24-03-1989
			JP	1534989	C	12-12-1989
			JP	60106809	A	12-06-1985
			EP	0142143	A	22-05-1985
			US	4564647	A	14-01-1986
EP 0735058	A	02-10-1996	US	5616661	A	01-04-1997
			BR	9601210	A	06-01-1998
			CN	1139117	A	01-01-1997
			JP	8283317	A	29-10-1996
WO 9700910	A	09-01-1997	AU	705183	B	20-05-1999
			AU	5798396	A	22-01-1997
			BR	9608659	A	18-05-1999
			CA	2221649	A	09-01-1997
			CN	1199413	A	18-11-1998
			EP	0833863	A	08-04-1998
			NO	976007	A	20-02-1998
			PL	328865	A	01-03-1999
			US	5883173	A	16-03-1999
WO 9634900	A	07-11-1996	AU	5721696	A	21-11-1996
			EP	0823920	A	18-02-1998
WO 9935185	A	15-07-1999	NL	1008003	C	12-07-1999
			AU	1891999	A	26-07-1999
			AU	1892099	A	26-07-1999
			WO	9935186	A	15-07-1999
WO 9947598	A	23-09-1999		KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)